

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-181294

(43)Date of publication of application : 14.09.1985

(51)Int.Cl.

C25D 5/56

C23C 18/16

H01B 1/16

(21)Application number : 59-034727

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &amp; TECHNOL

(22)Date of filing : 24.02.1984

(72)Inventor : KANBE TOKUZO  
KUMAGAI YAOZO  
NEMOTO KEIJI  
URABE HIROSHI

## (54) PRODUCTION OF INORGANIC POWDER HAVING METALLIC FILM ON SURFACE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain inorg. powder having a metallic film of a desired thickness by subjecting the inorg. powder to a surface treatment with a soln. contg. noble metal ions then forming a desired chemical plating layer and subjecting further the powder to electroplating.

CONSTITUTION: Inorg. powder of mica, etc. is subjected to a surface treatment using a surface treating agent such as  $\gamma$ -chloropropyl trimethoxysilane or the like having a property to capture noble metals and the surface thereof is prepd. by immersing the powder into a soln. contg. noble metal ion of palladium chloride, etc. The powder is then treated by a plating liquid contg. required metallic ions of Ni, Zn, etc. to form a plating layer to the extent of covering the powder surface. The powder is subjected to electroplating of Ni, etc. by using a required plating soln. in succession thereto to form a plating layer to a desired thickness. The metal-coated inorg. powder which has good conductivity and is suitable as a packing material for an electromagnetic shielding material is obtd. by the above- mentioned method.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**This Page Blank (uspto)**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-181294

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月14日

C 25 D 5/56  
C 23 C 18/16  
H 01 B 1/167325-4K  
7011-4K  
8222-5E

審査請求 有 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 金属皮膜を表面に有する無機質粉体の製造方法

⑯ 特 願 昭59-34727

⑰ 出 願 昭59(1984)2月24日

⑱ 発 明 者 神 戸 徳 蔵 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番4号 工業技術院製品  
科学研究所内

⑲ 発 明 者 熊 谷 八 百 三 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番4号 工業技術院製品  
科学研究所内

⑳ 発 明 者 根 本 啓 治 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番4号 工業技術院製品  
科学研究所内

㉑ 発 明 者 ト 部 啓 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番4号 工業技術院製品  
科学研究所内

㉒ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

㉓ 指定代理人 工業技術院 製品科学研究所長

## 明 細 書

1. 発明の名称 金属皮膜を表面に有する無機質粉体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1 貴金属捕捉性表面処理剤を用いて表面処理した無機質粉体を、貴金属イオンを含む溶液を用いて表面処理したのち、所要の金属イオンを含む化学めつき液で処理して、該粉体の実質上全表面にわたって被覆しうる程度まで、めつき層を形成させ、次いでさらに電気めつきを施すことにより所要の層厚のめつき層とすることを特徴とする金属皮膜を表面に有する無機質粉体の製造方法。

2 無機質粉体がマイカである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3 化学めつき液が化学めつき廃液又は金属エッチング廃液である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の製造方法。

4 金属皮膜がニッケル、亜鉛、銅、コバルト、クロム、銀又は金から成る金属単独またはこれらの合金である特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は金属皮膜を表面に有する無機質粉体の製造方法に関し、さらに詳しくは、特殊な表面処理を行つた無機質粉体の全表面に化学めつきを施し、さらにその上に電気めつきを施すことにより、プラスチックに混入した場合該プラスチックに電磁シールド性、帯電防止性、機械的強度などを付与しうる、強固に被覆された十分な層厚の金属皮膜を表面に有する無機質粉体を製造する方法に関するものである。

最近、各種電子機器の普及とともに、これに起因する電磁波ノイズが重大な社会問題となりつつある。このため、このようなノイズによる障害を防止するための電磁シールド材料の必要性が高まってきた。この電磁シールド材料としては、これ

まで適当な基材に金属溶射したものや導電性塗料を塗布したものなどが知られているが、これらはコストが高い上に耐久性に乏しいため実用上必ずしも満足しうるものとはいえない。

ところで、無機質粉体は充填剤として種々の分野、例えばプラスチックの分野において広く使用されているが、導電性がないことから、プラスチックに混入した場合、プラスチックに帯電防止性や電磁シールド性を与えることはできない。

一方、導電性充填剤としては種々の金属又は合金の粉体があるが、このものは一般に印刷塗料用顔料として用いられており、プラスチックに対しては、着色剤となりえても、弾性率が低いことから、補強剤として利用することはできない。また金属粉は、危険物取扱いを受けており、その管理に著しい困難が伴う。

他方、無機質粉体表面に感応、活性化処理を施した後化学めつきによつて得られた金属皮膜を有する無機粉体を、充填材として使用する方法が知られている。しかしながら、通常の化学めつき法

- 3 -

金属皮膜が強固かつ均一に形成され、導電性を有する無機質粉体が得られることを見出し、これを用いた電磁シールド材料を提案した。

ところで、一般にめつき法の中で化学めつき法は、析出速度が遅い上に高価な還元剤を使用する関係でコスト高になるのを免れないのに対し、電気めつき法はこのような欠点がなく効率よく所要のめつき層を形成させることができるため、工業的に実施する方法としてより好ましいものとされている。

しかしながら、無機質粉体はそれ自体導電性を有しないため、電気めつきを施すことができず、前記したように化学めつきに頼らざるを得なかつたのである。

そこで、本発明者らはさらに研究を重ねた結果、前記した化学めつき法により、無機質粉体の少なくとも実質上全表面にわたつて被覆しうる程度までめつき層を形成させて~~それ~~導電性を付与したのち、通常の電気めつき法により必要な層厚になるまでめつき層を形成させることにより、電磁シ

では、無機質粉体表面を完全に被覆しうるようなめつき層を形成させることは困難である上に、無機質粉体とめつき層との結合力が不十分である。そのためめつき皮膜の密着力をあまり必要としないところに用いる場合はある程度の効果を発揮しうるとしても、プラスチックに混練するような厳しい条件では、めつき皮膜がはく離するため良好な電磁シールド性を付与するものとしては導電性が不十分となり、ほとんど実用に供することができない。

このため、本発明者らは、このような従来の化学めつき法の欠点を改良し、電磁シールド材料用充填材として十分に使用可能なめつき層を施しうる技術を開発するために研究を行い、先にあらかじめ貴金属捕捉性表面処理剤を用いて表面処理した無機質粉体を、貴金属イオンを含む溶液で表面処理して、その無機質粉体表面に貴金属層を設けたのち、所要の金属イオンを含む化学めつき液と接触させ、貴金属層の表面に化学めつき液中から金属を皮膜状に析出させると、無機質粉体表面に

- 4 -

ールド材料用充填材として好適なものとしうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、貴金属捕捉性表面処理剤を用いて表面処理した無機質粉体を、貴金属イオンを含む溶液を用いて表面処理したのち、所要の金属イオンを含む化学めつき液で処理して該粉体の全表面にわたつて被覆しうる程度までめつき層を形成させ、次いでさらに電気めつきを施すことにより所要の層厚のめつき層とすることを特徴とする金属皮膜を表面に有する無機質粉体の製造方法を提供するものである。

本発明方法で得られる金属皮膜を表面に有する無機質粉体は、金属繊維や金属粉と異なり、内部は安定な無機物であり、表面のみ金属が存在するものであるから、化学的に安定である上に、プラスチックに配合した場合、成形性を損うことなく少ない金属含有量で高い導電性を与えることができ、しかもマイカのような板状充填剤を用いることにより高い補強効果を得ることができるとい

- 5 -

- 6 -

う利点がある。

本発明方法において用いる無機質粉体は、これまでプラスチック、ゴムなどの増量剤、着色剤、補強剤として慣用されている無機物質を用いることができる。このようなものとしては、例えば、マスコバイトマイカ、フロゴバイトマイカ、合成のフッ素系マイカなどの板状マイカ鉱物、チタン酸カリウムウイスカー、ウオラストナイト、アスベスト、セピオライトなどの針状鉱物の他、シリカ、アルミナ、タルク、シラスパルーン、グラファイト、ガラスフレーク、ガラスファイバー、カーボンファイバー、シリコンファイバーなどが挙げられるが特に補強効果の点で板状マイカ鉱物が好ましい。本発明方法においては、化学めつき法及び電気めつき法により、前記無機質粉体の表面に金属皮膜を形成させるので、使用する無機質粉体は化学めつき液及び電気めつき液に対して安定性のよいものであることが必要である。また無機質粉体の形状については特に制限はなく、例えば板状、針状ないし繊維状、粒状など種々の形状の

- 7 -

ジン環、ビニル基などの不飽和基を挙げることができる。

この貴金属捕捉性表面処理剤のもつ2個以上の官能基は、同種又は異種のものであつてもよく、結合の位置は分子両末端あるいは側鎖のいずれでもよい。また、これら官能基をもつ表面処理剤の分子量の範囲は低分子化合物からオリゴマーあるいは高分子であつてもよく、特に制約されない。

~~メタリニ~~樹脂表面処理剤のもつ官能基が無機質粉体表面に化学的に結合するか、物理的に結合するかによつて表面処理剤の無機質粉体に対する結合力には差異が生じ、化学的に結合する場合は、表面処理剤の結合力は強く、その結果、得られる金属皮膜の密着力も高い。例えば、シランカップリング剤やチタンカップリング剤にあつては、アルコキシ基は粉体表面に化学的に結合し、一方、水やアルコールに可溶な表面処理剤の場合は、これを水やアルコール溶媒に溶解させ、この溶液を用いて粉体を表面処理し、乾燥するときには、表面処理剤は粉体表面に物理化学的な吸着力で付着す

ものを用いることができる。

本発明方法により金属皮膜を表面に有する無機質粉体を製造するには、このような無機質粉体に対して、先ず貴金属捕捉性表面処理剤を用いて表面処理を施し、無機質粉体表面にその表面処理剤皮膜を形成させる。この場合の貴金属捕捉性表面処理剤は、無機質粉体に吸着させた場合に、該無機質粉体の貴金属に対する吸着性を高めうるものであり、一般的には、分子内に、無機質粉体に対して親和性を有する官能基を少なくとも1個及び貴金属に対して捕捉性(親和性)を有する官能基を少なくとも1個有する有機化合物が適用される。無機質粉体に対して親和性を有する官能基としては、例えば、カルボキシル基、エステル基、アミノ基、アミド基、イミノ基、水酸基、ニトリル基、ハロゲン基(クロル基、ブロム基など)、イソシアネート基、グリシドキシ基、シラン及びチタンに結合するアルコキシ基、ビニル基などの不飽和基などがあり、貴金属に対して捕捉性を示す基としては、前記したような種々の官能基の他、ビリ

- 8 -

る。このような物理化学的な吸着力による付着は、余り強いものでないことから、水の付着界面への浸入を防止し、表面処理剤を粉体表面から脱離させない程度の疎水性を処理剤分子内の炭素鎖(メチレン結合)にもたせるか、又は分子量を大きくするのがよく、例えば、表面処理剤が脂肪族化合物の場合、好ましくは、メチレン基を連結して3個以上有するものが採用される。

前記したような官能基を2個以上有する貴金属捕捉性表面処理剤としては、例えば、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのシラン化合物；ヘキサメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ジアミノドデカンなどのアミノ化合物；マレイン酸、セバシン酸、アジピン酸などのジカルボン酸；トリエチレングリコール、

ポリエチレングリコール、ジグリコールアミンなどのグリコール化合物；マロンニトリル、ポリアクリロニトリルなどのニトリル化合物；イソプロピルトリ（ジオクチルピロフオスフェート）チタネート、チタニウムジ（ジオクチルピロフオスフェート）オキシアセテート、イソプロピル（N-エチルアミノ-エチルアミノ）チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネートなどのチタネート化合物の他、マレイン化ポリブタジエン、末端カルボキシル化ポリブタジエン、末端グリコール化ポリブタジエン、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、ポリブタジエンなどのブタジエン重合体、ブタジエン共重合体及びそのグラフト化合物；リノール酸、リノレン酸などの不飽和脂肪酸；塩化パラフィン、塩素化ポリエチレンなどの塩素化物などさらにメラミン樹脂、メラミン-ユリア共縮合樹脂、ユリア樹脂、フェノール樹脂など縮合系樹脂やエポキシ樹脂などが挙げられる。本発明で用いる貴金属捕捉性表面処理剤は、前記のように種々のものがあり、発明の目的に適

-11-

水縮合反応するシラン系表面処理剤やメラミン樹脂、重合反応するエポキシ樹脂などを用いる場合には、溶媒揮散後、80～150℃の温度で1～3時間程度加熱反応させるのが好ましい。

前記のようにして表面処理された無機質粉体は、表面に貴金属捕捉性の官能基が露出したような表面性状の改質されたもので、この無機質粉体を、次に、貴金属イオンを含む溶液と接触させて、前記官能基に貴金属を捕捉させ、該粉体表面に貴金属を形成させる。また表面処理剤中にあらかじめ貴金属を分散させておいて溶媒を揮散させると同時に無機粉体の表面に貴金属を固定することも可能である。この貴金属層は、後続の化学めつき液からそれに含まれる金属イオンを該粉体表面に析出させる際の触媒的效果を示すものである。この場合の貴金属としては、パラジウム、白金、金などが用いられるが、好ましくはパラジウムである。この貴金属イオンを含む溶液は、従来公知の方法に従って調製することができ、例えば、ハロゲン化合物などの貴金属の可溶性塩を、塩酸などの可溶

-13-

合する表面処理剤は、実験により確認することができる。

無機質粉体を前記したような貴金属捕捉性表面処理剤で処理するには、この表面処理剤を適当な溶媒、例えば、水、エチルアルコール、アセトン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサンなどに溶解させて溶液とし、この溶液に無機質粉体を浸漬するなどの方法により接触させたのち、溶媒を揮散させる湿式法や、ヘンシエルミキサーなどを用い、機械的に溶液を被覆させる乾式法などが採用される。この場合、溶液中の表面処理剤濃度は、該粉体の表面積によつて異なるが、好ましくは、表面処理剤固有の最大被覆面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）と該粉体の比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）及び処理される粉体量（ $\text{g}$ ）から計算される単分子被覆量を与えるような濃度である。例えば比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の場合は0.5～2重量%である。また表面処理後、粉体から溶媒を揮散させるには、使用した溶媒の蒸発温度程度で十分である。さらには粉体表面との間又は表面処理剤同士の間で脱

-12-

化剤の存在下で水中に溶解させることによつて調製される。また貴金属の付着量は、無機質粉体100重量部に対し、 $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-1}$ 重量部、好ましくは $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ 重量部である。この貴金属イオンを含む溶液により表面処理された粉体は、水洗され、次の化学めつき処理に付される。

本発明で用いる化学めつき液としては、従来公知の種々のものを採用することができる。また、めつき液中に対して、無機質粉体の表面皮膜形成のために添加する金属としては、種々の金属を挙げることができ、例えば、Ni, Co, W, Fe, Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ru, Znなどが挙げられる。また、無機質粉体の表面に形成させる金属皮膜は、単独の金属の他、合金、例えばNi-Co, Ni-W, Ni-Fe, Co-W, Co-Fe, Ni-Cuなどから構成させることもできるが、合金皮膜を形成させる場合には、めつき液には、所望に応じた複数の金属塩を添加すればよい。前記表面処理された無機質粉体に対する化学めつき処理は従来の公知の

-14-

方法に従つて行うことができ、一般的には、金属塩、還元剤、錯化剤、緩衝剤、安定剤などを含むめつき液が採用される。この場合、還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、アミノボラン、ホルマリンなどが採用され、錯化剤や緩衝剤としては、ギ酸、酢酸、コハク酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グリシン、エチレンジアミン、EDTA、トリエタノールアミンなどが採用される。

化学めつき液の代表的組成として、例えば、金属塩10～200 g/l、次亜リン酸塩0.3～50 g/l、pH緩衝剤5～300 g/lからなるものを挙げることができ、また、好ましくは、このようなめつき液に対して、さらに補助添加剤としてグリシン5～200 g/lを添加することができる。また、他のめつき液として、金属塩10～200 g/l、カルボン酸塩又はEDTA塩10～100 g/l、水酸化アルカリ10～80 g/l、炭酸アルカリ5～50 g/l、ホルマリン10～200 ml/lから成るものでその代表的なめつきできる金属

-15-

粉体表面の全面にわたつて施すことが必要であり、このようにして化学めつきを施された無機質粉体に対して、さらに電気めつき処理が施される。この電気めつき処理においては、該粉体上に金属が均一に析出するように特殊な形状の陰極を使用するとともに、定期的に陰極上から該粉体が離れるような方式を用いることが必要である。また、めつき液をかきまぜているので、該粉体上に析出した金属が陰極に接して溶解を起こさないように、陽極をプラスチック製の網で包むか、あるいは隔膜を使用することが好ましい。

このような電気めつき処理として、例えばはニッケルめつき法、銅めつき法、亜鉛めつき法などが用いられる。ニッケルめつき法においては、例えばめつき液としてニッケル塩20～1000 g/l、ホウ酸4～80 g/l、1,4-ブチンジオール0.1～0.5 g/l及びサツカリン0.1～5 g/lから成り、かつpHを2.0～5.0に調整したものを、液温30～70℃、陰極電流密度1～20 A/dm<sup>2</sup>のめつき条件で、空気かくはん又はめつ

-17-

として銅、鉄を挙げることができる。

化学めつき処理は、通常、温度20～95℃で、粉体表面に均一な皮膜が形成されるように、かきまぜ~~（例えば電気めつき法）~~を行いつつながら実施するのが好ましい。このようにして、粉体の粒径や表面積によつて異なるが最終的に5重量%以上の金属化率が得られるまで、めつきを続行する。

本発明においては、前記したように、無機質粉体の表面性状は化学めつき処理に適するように改質されていることから、その表面に対する化学めつき処理による金属皮膜の形成は極めて容易である。

本発明の場合は、新鮮な化学めつき液はもちろん、使用済みの化学めつき廃液も、化学めつき液として用いることができ、さらに、銅やニッケルのエッチングに際して得られるエッチング廃液を、希釈(1～100倍)後、錯化剤及び還元剤を加えて、本発明における化学めつき液として用いることができる。

本発明においては、前記の化学めつきは無機質

-16-

き液を循環しながら、金属化率が10重量%以上になるまで電気めつきが行われる。また銅めつき法においては、例えばめつき液として銅塩20～400 g/l、硫酸10～80 g/l、及びチオ尿素0.001～0.1 g/lから成るもの、又は銅塩20～200 g/l、ピロリン酸カリウム100～500 g/l及びアンモニア0.1～5 ml/lから成り、かつpHを8～9に調整したものを、液温15～70℃、陰極電流密度1～10 A/dm<sup>2</sup>のめつき条件で空気かくはん又はめつき液を循環しながら、金属化率が10重量%以上になるまで電気めつきが行われる。一方亜鉛めつき法においては、例えばめつき液として亜鉛塩10～500 g/l及び塩化物5～500 g/lから成り、かつpHを2～6に調整したもの、又は亜鉛塩10～500 g/lから成り、アンモニアでpHを6.0～8.0に調整したものを、液温20～50℃、陰極電流密度0.1～60 A/dm<sup>2</sup>のめつき条件で、空気かくはん又はめつき液を循環しながら、金属化率が10重量%以上になるまで電気めつきが行われる。

-18-

このようにして得られた金属被膜を表面に有する無機質粉体は、これをプラスチックに対し、10〜70重量%の割合で添加することにより、該プラスチックに対して優れた電磁シールド性、帯電防止性、機械的強度などを付与する。

ここで用いるプラスチックは、熱可塑性プラスチック、熱硬化性プラスチックのいずれでもよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ナイロン6、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、ABS樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂などが用いられる。

このようなプラスチック組成物は、従来慣用されている形状で適用することができ、また製品の製法は、適用する樹脂の種類や用途、形状などに応じて適当に行われ、例えば、板状、筒状、箱状、

ペレット状などの成形体とするには、プラスチックと充填剤との混合物を、真空成形、押出成形、射出成形、カレンダー成形、圧縮成形などの方法が採用され、また、被膜形成用の塗料組成物とするには、プラスチックエマルジョンやプラスチックの溶媒溶液に充填剤を添加混合すればよく、さらに、ゴム組成物として使用する場合には、その通常のゴム組成物に対し、前記充填剤を添加すればよい。

前記のプラスチック組成物は、優れた電磁シールド性と高い強度を有するもので各種電子機器、通信機器、医療機器、計測機器などの器材として特に有用である。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、各例中における充填剤の金属化率は次のようにして定義されたものである。

$$\text{金属化率(\%)} = \frac{\text{被着した金属重量}}{\text{無機質粉体重量} + \text{被着した金属重量}} \times 100$$

-19-

#### 実施例1

平均粒径60メッシュのマイカ及びガラスのフレークを用い、それぞれ100gを、貴金属捕捉性表面処理剤、γ-アミノプロピルトリエトキシランをエタノール120ccに溶解させた濃度1.0重量%の溶液に室温で2時間浸漬させたのち、温度110℃で2時間乾燥させて溶媒を揮散させた。次にこのようにして得られた表面処理されたマイカフレーク及びガラスフレークそれぞれ20gを塩化パラジウムの塩酸性水溶液( $\text{PdCl}_2$ 濃度 $5 \times 10^{-6} \text{ g/ml}$ )50mlに室温で30分間浸漬したのちろ過し、20ccの脱イオン水で2回水洗して下地処理を行った。次に、この下地処理されたマイカフレーク及びガラスフレークそれぞれを次の組成を有するニッケルめつき廃液に投入し、かくはんを行いながら、温度60〜90℃で2〜5分間処理し、表面に化学めつきを施した。

-21-

-20-

#### ニッケルめつき廃液組成

硫酸ニッケル	30g/L
次亜リン酸ナトリウム	10g/L
コハク酸ナトリウム	16g/L
リンゴ酸ナトリウム	30g/L
pH	4.5~5

次いで、次に示す組成のニッケルめつき液を用いて、温度40℃、陰極電流密度1A/dm<sup>2</sup>の条件でめつき液を循環させながら表面に電気ニッケルめつきを施した。

#### ニッケルめつき液

硫酸ニッケル	380g/L
塩化ニッケル	30g/L
亜硫酸ナトリウム	40g/L
pH	3

このようにして得られたものは、表面にニッケル皮膜を有するもので、このものの導電性をテスターにより調べたところ、良好な導電性を有することが確認された。

#### 実施例2

-22-



平均粒径120～140メツシュのフログバイトマイカ粉体100gを、エポキシ樹脂（エポキシ0.5g、ポリアミド0.5g）を溶解させたエタノール-アセトン混合溶液中に30分間浸漬させ、次いでろ過し溶媒を揮散させたのち、110℃で1時間硬化させた。次に、このようにして表面処理されたマイカ粉体20gを、塩化パラジウムの塩酸性水溶液（ $\text{PdCl}_2$ 濃度 $1 \times 10^{-4}$ g/ml）50mlに室温で1時間浸漬したのちろ過して下地処理を行った。次にこの下地処理されたマイカ粉体を次の組成を有する銅無電解めつき液に投入し、かきまぜながら50℃で30分間処理し、表面に銅めつきを施した。

## 銅無電解めつき液の組成

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	40 g/L
EDTA-4Na	20 g/L
$\text{HCHO}$ (35%)	148 ml
pH	11

次いで、実施例1に示す組成のニッケルめつき

-23-

第 1 表

No.	金属化率 (wt%)			体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
	Cu	Ni	全	
1	25	22	47	$8.5 \times 10^{-3}$
2	30	26	56	$2.6 \times 10^{-3}$
3	39	24	63	$8.0 \times 10^{-4}$

なお、無電解めつき銅のみの皮膜を有するマイカ粉体の体積固有抵抗を、前記と同様にして測定したところ、No. 1、No. 2及びNo. 3はそれぞれ $2.3 \times 10^{-2}$ 、 $4.5 \times 10^{-2}$ 及び $1.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

## 実施例3

無機質粉体及びめつき液中の金属化合物の種類を変え、実施例1と同様にして、第2表に示す組み合わせの金属皮膜を表面に有する無機質粉体を得た。

-25-

液を用いて、温度45℃、陰極電流密度1A/dm<sup>2</sup>の条件で内側に隔膜を設けたバレル（100mmφ×150mm）中で電気めつきを行った。この電気めつきにおいては、マイカ粉体と陰極との接触を大きくするために、100メツシュの円筒状ステンレス金網を内部中心に設置し、バレルの回転とともに極が回転するようにし、その際付着したマイカ粉体をプラスチック製ブラシで電極表面から落とすようにした。

このようにして得られた、内部が無電解めつき銅皮膜、表面が電気めつきニッケル皮膜を有するマイカ粉体の電気抵抗を、円筒に体積充填率で20容量多になるように該粉体を充填し、4端子法（両端から電流値を、中間の2点から電圧を取り出す）で測定した。その結果を第1表に示す。

-24-

第 2 表

無機質粉体	皮 膜 金 属
マ イ カ	Ni, Cu, Zn, Cr, Ag, Au, Ni-Cu, Ni-W, Ni-B
チタン酸カリウム ウイスキー	Ni, Cu, Zn, Cr, Ag, Au
ガラスフレイク、 ガラスファイバー	Ni, Co, Zn, Cr, Ag, Au
カーボンファイバー	Ni, Cu, Cr, Zn, Ag, Au, Ni-W, Ni-B
シリコンファイバー	Ni, Cu, Zn, Cr, Ag, Au

## 応用例1

粒径120～140メツシュのフログバイト系マイカ粉体を用い、実施例1と同様にして、下地処理したのち、該粉体表面に無電解による化学めつき法によつて金属化率26.2重量%でNi皮膜を形成させ、次いで電気めつき法により、さらにその上にNi皮膜を形成させた。得られたものの最終

-26-

的な金属化率は48.84重量%であり、無電解めつきによるN1と電気めつきによるN1の内わけはそれぞれ18.16重量%と30.68重量%であった。

このようにして得られた金属皮膜を表面に有するマイカ粉体の体積固有抵抗は、円筒に体積充填率で20容量%になるように充填し、4端子法（両端から電流値を、中間の2点から電圧を取り出す）で測定した場合、 $8 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ となつた。なお無電解による化学めつき処理のみの場合、この体積固有抵抗は $2.2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であつた。

この金属皮膜を表面に有するマイカ粉体をポリプロピレンに体積充填率20重量%になるようにニーダーを用いて混練し、圧縮成形によつて得られた複合材料（ $60 \times 30 \times 2 \text{ mm}$ ）の体積固有抵抗は $6.36 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ となつた。また矩形同波管を用いた4000MHzでの電磁波透過損失は装置の測定限界である40dB以上であつた。

この複合材料（ $150 \times 150 \times 1 \text{ mm}$ ）について、100～1000MHzの間の電解シールド特性と磁界

シールド特性を測定した。その結果を第3表に示す。

第 3 表

	周 波 数 (MHz)				
	100	300	500	800	1000
電界シールド特性 特性 (dB)	55	38	30	22	15
磁界シールド特性 特性 (dB)	20	35	40	25	23

## 応用例2

各種の粒径を有するフロゴマイト系マイカ粉体を用い、実施例1と同様にして、下地処理を施したのち、無電解による化学めつき処理及び電気めつき処理を金属化率を変えて施し、N1皮膜を表面に有するマイカ粉体をそれぞれ得た。

これらの粉体について、応用例1と同様にして、その体積固有抵抗及びポリプロピレンとの複合材料における体積固有抵抗と電磁波透過損失を測定した。これらの結果を第4表に示す。

-27-

-28-

第 4 表

No.	粉体粒度 (メッシュ)	金属化率 (wt %)			粉 体		複 合 材 料		
		無電解 めつき	電 気 めつき	全	体積含 有率 (vol %)	固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	体積含 有率 (vol %)	固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	電磁波 透過損 (dB)
1	20~35	16.8	—	16.8	20	1.2	25	$5.5 \times 10^4$	13.58
2	"	12.4	26.1	38.5	20	$2.3 \times 10^{-2}$	25	4.3	38
3	35~80	27.4	—	27.4	20	$3.4 \times 10^{-1}$	25	$3.38 \times 10^2$	27.79
4	"	20.9	23.5	44.4	20	$7.4 \times 10^{-4}$	25	$3.8 \times 10^{-1}$	40<
5	20~35	24.2	—	24.2	20	$4 \times 10^{-1}$	20	$10^8 <$	12.8
6	"	18.6	23.16	41.76	20	$9 \times 10^{-2}$	20	1.75	40<
7	120~140	26.2	—	26.2	20	$2.2 \times 10^{-1}$			
8	"	18.16	30.68	48.84	20	$8 \times 10^{-2}$	20	$6.36 \times 10^{-1}$	40<
9	80~120	19.2	—	19.2	20	$4.5 \times 10^{-1}$			
10	"	14.06	26.79	40.85	20	$9.0 \times 10^{-2}$	20	$8.34 \times 10^{-1}$	40<

## 応用例3

粒径120~140メツシュのフログバイト系マイカ粉体を用い、実施例3と同様にして下地処理したのち、該粉体表面に無電解による化学めつき法で金属化率35.0重量%のCu皮膜を形成させ、次いで電気めつき法でさらにNi皮膜を形成させた。得られたものの最終的な全金属化率は50.5重量%であり、無電解めつきによるCuと電気めつきによるNiの内わけはそれぞれ26.6重量%と23.9重量%であつた。

このようにして得られた金属皮膜を表面に有するマイカ粉体の体積固有抵抗は応用例1に示した方法で測定した結果、体積充填率20容量%のところで、 $5 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ であつた。なお、無電解による化学銅めつきのみの場合、同一充填率で、 $1.7 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ であつた。

この内部に銅皮膜を有し、表面にニッケル皮膜を有するマイカ粉体を、低粘度ABSに体積充填率20重量%になるようにニードルを用いて混練し、得られた複合材料の電磁波透過損を応用例1と同

-30-

とを水130mlに溶解させ、その中に塩化パラジウムの塩酸性溶液(濃度 $2.5 \times 10^{-4} \text{ g/ml}$ )20mlを添加し、次いでフログバイト系マイカ(80~120メツシュ)100gを入れてかきまぜたのち、2時間放置する。続いてその後110℃の乾燥器中で2時間硬化乾燥したのち、実施例1と同様の方法で無電解ニッケルめつきを行つた。この際金属化率は19.8重量%に調整した。このニッケル皮膜を有するマイカ粉体の体積固有抵抗は充てん率20%の場合、 $1.2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、25%の場合、 $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ であつた。

この粉体40gを次に示す組成の銅めつき浴を用いて30℃、陰極電流密度 $3 \text{ A/dm}^2$ の条件で、実施例2に示したバレルに入れ3時間電気めつきを行つた。

## 銅めつき浴の組成

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	250g/L
$\text{H}_2\text{SO}_4$	50g/L
アリルチオ尿素	0.3g/L
pH	0.8

-32-

様の方法により、4000MHzで測定した結果、25dBの電磁シヤヘイ効果が得られた。

## 実施例4

実施例1と同様な方法で化学ニッケルめつきを施したのち、次に示す組成の亜鉛めつき液を用い、めつき液中にフレークの入つた陰極箱を入れ、これを回転又は半回転させて亜鉛めつきを施した。めつき条件は温度38℃、陰極電流密度 $3 \text{ A/dm}^2$ である。

## 亜鉛めつき液の組成

金属亜鉛	7.5g/L
シアン化ナトリウム	11.3g/L
水酸化ナトリウム	67.5g/L
NaCN/Zn 比	1.5

このようにして得られたものは、その表面に亜鉛皮膜を有するもので、このものの導電性をテスターにより調べたところ、良好な導電性を有することが確認された。

## 実施例5

水溶性メラミン樹脂2gとその硬化剤0.14g

-31-

銅めつき量は8.05gであり、全重量に占るニッケル及び銅の重量割合は、それぞれ16.5%及び16.8%となつた。銅めつき後の体積固有抵抗は充てん率20%の場合、 $9 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 、25%の場合、 $3.4 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ となつた。

## 実施例6

実施例2で示した方法でフログバイト系マイカ粉体(80~120メツシュ)に無電解銅めつきを行い、金属化率32%のものを得た。この粉体の体積固有抵抗は体積充てん率20%で $20 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であつた。

さらに、この無電解めつき銅の皮膜をもつマイカ粉体40gを実施例5に示す方法で電気銅めつきを1時間30分を行い、4.00gの電気銅を析出した。したがつて、マイカ上の無電解めつき銅及び電気めつき銅の全重量に占める割合は、それぞれ29.1%及び9.1%となつた。この粉体の体積固有抵抗は体積充てん率20%で $1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であつた。

-33-

***This Page Blank (uspto)***